На правах рукописи

ГУЛЯЕВ АРТЕМ ИГОРЕВИЧ

ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА И ПОЛИДИФЕНИЛЕНФТАЛИДА

05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2009

Работа выполнена в Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М. В. Ломоносова на кафедре «Химия и технология переработки эластомеров»

Научный руководитель:
доктор химических наук Филатов Юрий Николаевич

Официальные оппоненты:
доктор технических наук, профессор Симонов-Емельянов Игорь Дмитриевич
доктор химических наук Кузнецов Александр Алексеевич

Ведущая организация – ГОУ ВПО Московский государственный текстильный университет им. А. Н. Косыгина

Защита состоится ___ декабря 2009г. в ___ часов на заседании Диссертационного Совета Д 212.120.07 при ФГОУ ВПО Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, ул. Малая Пироговская, д.1.

Отзывы на автореферат, заверенные печатью, направлять по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д.86, МИТХТ им. М.В. Ломоносова.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Московской государственной академии тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова по адресу: Москва, проспект Вернадского, д.86.

Автореферат размещен на официальном сайте МИТХТ им. М.В. Ломоносова: http://www.mitht.ru

Автореферат разослан «___» ноября 2009г.

Ученый секретарь ________________ Шевелев В.В.
Диссертационного совета
Д 212.120.07, доктор физико-
математических наук, профессор

Общая характеристика работы

Актуальность проблемы. Перспективными областями применения теплостойких волокнистых фильтрующих материалов являются очистка вентиляционных выбросов на АЭС, фильтрация горячих газов на предприятиях цветной и черной металлургии, бактериальная фильтрация. Потребность атомной промышленности в высокоэффективных фильтрах, снаряженных теплостойким фильтрующим материалом, связана с тем, что при возникновении аварийных ситуаций возможен выброс горячего воздуха, загрязненного радиоактивными высокодисперсными аэрозолями. В связи с этим Госатомнадзор разработал требования НП-036-05, по которым аэрозольный фильтр должен выдерживать температуру до 150 °C и иметь эффективность фильтрации по частицам наиболее проникающего диаметра не ниже 99,95% (фильтр высокой эффективности класса Н 13 по ГОСТ Р 51251-99).

Выпускаемые в настоящее время отечественной промышленностью аэрозольные фильтры, снаряжающиеся фильтрующим материалом, выполненным из перхлорвинила, не удовлетворяют требованию по теплостойкости фильтрующего материала и эффективности фильтрации. Последнему требованию не удовлетворяют и теплостойкие микроволокнистые фильтрующие материалы.

Среди известных промышленных методов получения полимерных волокон и волокнистых структур на их основе электроформование (ЭФВ-процесс) нетканых волокнистых материалов ФП (фильтры Петрянова®) является одной из наиболее динамично развивающихся технологий благодаря сочетанию относительной простоты аппаратурного оформления и возможности получать микро- и нановолокна практически из любых растворимых полимеров.

Эффективность фильтрации волокнистыми материалами зависит преимущественно от удельной площади поверхности фильтрующего материала, которая определяется диаметром волокон и плотностью упаковки волокнистого слоя. Высокоэффективную очистку газов от аэрозолей с помощью волокнистых фильтрующих материалов проводят при скоростях фильтрации порядка нескольких см/с, и в этом случае, согласно теории фильтрации, суммарный коэффициент захвата при снижении диаметра волокон существенно возрастает.

Теплостойкость волокнистых материалов определяется главным образом стойкостью исходных полимеров, из которых они получены. При уменьшении диаметра волокон теплостойкость волокнистого материала снижается. Таким образом, при разработке высокоэффективного теплостойкого фильтрующего материала необходимо решить задачу оптимизации его фильтрующих свойств и теплостойкости. Научно-исследовательской работы по разработке составов растворов и отработке ЭФВ-процесса для получения нановолокнистых материалов из термостойких полимеров, а также исследования физико-механических и фильтрующих свойств полученных нановолокнистых материалов при 150 °C ранее не проводилось.

В связи с этим создание нового поколения высокоэффективных фильтрующих материалов с использованием нановолокон, выполненных из термостойких полимеров, является актуальной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

Цель диссертационной работы. Целью представленной работы является разработка технологии получения высокоэффективного композиционного теплостойкого волокнистого фильтрующего материала методом электроформования из растворов полисульфона и полидифениленфталида.

Для достижения этой цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Исследовать реологические свойства растворов полисульфона и полидифениленфталида и разработать составы растворов для получения полисульфоновых и полидифениленфталидных нановолокон.
2. Исследовать влияние параметров процесса электроформования на динамические характеристики струи на стадии её формирования и на структуру и свойства полученных теплостойких волокнистых материалов.
3. Провести оптимизацию параметров процесса для получения однородных бездефектных волокон диаметром 500 нм из растворов полисульфона и полидифениленфталида.
4. Исследовать физико-механические и фильтрующие свойства композиционного теплостойкого фильтрующего нетканого материала на основе полисульфоновых и полидифениленфталидных волокон.

Научная новизна.

1. Установлены диапазоны концентрации и вязкости растворов полисульфона и полидифениленфталида, в пределах которых методом электроформования могут быть получены бездефектные нановолокна.
2. Впервые для растворов полисульфона и полидифениленфталида определены значения кратности вытяжки струи на основных стадиях процесса электроформования и установлено, что для растворов жесткоцепных полимеров в высококипящих растворителях диаметр струи уменьшается в 40–50 раз на стадии формирования струи и в 4-6 раз на стадии её дрейфа. Таким образом, определяющий вклад в величину диаметра волокон вносит вытяжка струи на стадии её формирования.
3. Методом измерения динамических характеристик струи установлено, что для получения нановолокон из растворов полисульфона и полидифениленфталида продольный градиент скорости струи должен составлять не менее 10^4 $с^{-1}$ на расстоянии, не превышающем 1 мм от конца капилляра по продольной координате.
4. На основании современных методов математической статистики проведена оптимизация основных параметров процесса электроформования и определены их диапазоны, обеспечивающие устойчивое протекание процесса электроформования и получение нановолокон полидифениленфталида и полисульфона.

Практическая значимость.

Разработаны составы растворов полисульфона и полидифениленфталида и определены оптимальные параметры процесса, которые обеспечивают получения волокон требуемого диаметра и нетканого материала с заданной микроструктурой методом электроформования.

На основании исследования физико-механических и фильтрующих свойств материала из нановолокон полидифениленфталида установлена целесообразность применения полидифениленфталидных нановолокон для создания теплостойкого высокоэффективного фильтрующего материала.

На основании оптимизации физико-механических и фильтрующих свойств теплостойких волокнистых материалов предложена двухкомпонентная структура волокнистого материала, обеспечивающая увеличение физико-механических показателей и сохранение на требуемом уровне фильтрующих характеристик.

Решена научно-техническая задача создания фильтрующего материала, сочетающего теплостойкость до 150 ^{o}C и эффективность фильтрации по частицам наиболее проникающего диаметра не ниже 99,95%. По разработанному технологическому регламенту в НИФХИ им. Л. Я. Карпова на пилотной установке выпущена опытная партия композиционного материала в количестве 100 кв. метров. Акт о выпуске опытной партии материала ФПАД/ФПСФ-5/15-6,0 прилагается в диссертации.

В ЗАО «Прогресс-экология» передана опытная партия разработанного материала для снаряжения им аэрозольных фильтров и последующего их испытания на Калининской АЭС. Выпущенные фильтры отвечают правилам устройства и эксплуатации систем вентиляции, важных для безопасности атомных станций НП-036-05. Акт о выпуске опытных образцов термостойких аэрозольных фильтров по ОСТ 95 4-80 прилагается в диссертации.

По результатам работы подана заявка на патент РФ.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы были представлены на следующих конференциях и выставках: XXII-ой научной конференции стран СНГ «Дисперсные системы» (Одесса, 2006), международной конференции «6-е Петряновские чтения» (Москва, 2007), «7-е Петряновские чтения» (Москва 2009), XI и XII международной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии» (Москва, 2007 и Волгоград, 2008), III международной научно-технической конференции «Полимеры-2008» (Ярославль, 2008), III Специализированной выставке нанотехнологий и материалов «NTMEX-2006» (Москва, УВЗ здания Правительства Москвы, 2006), VII Московском международном салоне инноваций и инвестиций (Москва, ВВЦ, 2007).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для публикации результатов научных работ, заявка на патент РФ.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора, главы «объекты и методы исследования», экспериментальной части, включающей четыре главы, выводов, библиографического списка, приложения.

Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 41 рисунок. Список литературы включает 86 наименований.

Объекты и методы исследования. Основными объектами исследования являлись: растворы полисульфона (марка Udel-3500, M_w = 72200 г/моль, $T_{ст}$ = 190 ^oC) и полидифениленфталида (марка ПДФ-1, M_w = 55000 г/моль, $T_{ст}$ = 420 ^oC) в органических растворителях и их смесях, а также волокна и волокнистые материалы, полученные на основе данных полимеров.

При выборе полимеров руководствовались условиями эксплуатации нетканых материалов на их основе, а также возможностью переработки полимеров в нановолокна методом электроформования из растворов. Полисульфон и полидифениленфталид характеризуются спектром свойств, который делает их перспективными для создания теплостойкого нетканого материала: они термо-, гидролитически- и радиационностойки, при этом растворяются в органических растворителях, применяемых для получения волокон методом электроформования.

Исследование технологических свойств растворов проводили следующими методами: измерение динамической вязкости растворов на вискозиметре Геплера, измерение вязкости на ротационном вискозиметре Reotest-2 и измерение электропроводности растворов с помощью кондуктометра. Влияния параметров ЭФВ-процесса и свойств системы полимер-растворитель на конечный диаметр волокон исследовали следующими методами: метод визуализации и измерения динамических характеристик струи, оптическая микроскопия, сканирующая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия. Для исследования физико-механических и фильтрующих свойств волокнистых материалов применяли: метод измерения гидродинамического сопротивления фильтрующего материала, методы измерения коэффициента проскока фильтрующего материала (по атмосферному аэрозолю на лазерном аэрозольном счетчике ЛАС-П и по аэрозолю NaCl на тестере фильтров TSI модель 3160), методы физико-механических испытаний нетканых волокнистых материалов.

Достоверность полученных результатов, приведенных в диссертационной работе, базируется на применении современных методов исследования, таких как электронная микроскопия, метод визуализации струи и применении высокоточных приборов для регулирования параметров исследуемого процесса, а также использовании математико-статистических методов обработки результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении и литературном обзоре обоснована актуальность темы диссертации, сформулирована цель работы, пути её реализации, научная новизна и практическая значимость.

Технология электроформования волокнистых материалов из растворов полимеров имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами формования волокон, т.к. сочетает в себе простоту аппаратурного оформления и возможность получать волокнистые структуры с требуемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами. В представленной работе применяется

электрокапиллярный метод получения микро- и нановолокон из растворов полисульфона и полидифениленфталида.

На рис. 1 изображена принципиальная схема процесса ЭФВ. На первой стадии раствор полимера, к которому подведен высоковольтный потенциал, вытекает через капилляр, формируя на конце последнего конусоподобное образования (т. н. конус Тейлора) вершина которого переходит в непрерывную утончающуюся струю, направленную вдоль вектора напряженности. Согласно современным представлениям, на второй стадии струя отклоняется от флуктуирующего под действием межэлектродного пространственного заряда направления поля, разворачивается поперек и тормозится возрастающей при этом силой сопротивления, образуя расширяющееся коническое облако, заполненное жидким волокном, двигающимся по концентрическим окружностям всёвозрастающего радиуса. Оно дрейфует во внешнем поле к осадительному электроду, при этом превращаясь в твердое волокно. Третья стадия — образование на поверхности осадительного электрода слоя заряженных волокон.

Согласно результатам работ В.А. Губенского и С.И. Попова, зависимость конечного радиуса струи r* от основных параметров процесса электроформования описана уравнением (1):

$$r^* = \frac{6^{\frac{3}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\eta}{\gamma\varepsilon}\right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{Q}{V_c - V^*}} \qquad (1)$$

где η, γ, ε и Q - вязкость, электропроводность, диэлектрическая проницаемость и объемный расход раствора, соответственно, V_c и V* - электрические потенциалы, соответственно, сопла и объемного электрического заряда облака образуемого дрейфующим волокном.

Несмотря на простоту и возможность учета основных параметров процесса и свойств системы полимер-растворитель, указанная формула лишь качественно описывает зависимость диаметра волокон от указанных параметров. Тем не менее, из данной формулы следует, что для получения волокон требуемого диаметра необходимо создание раствора определенной рецептуры и определение оптимального объемного расхода раствора и напряженности электростатического поля.

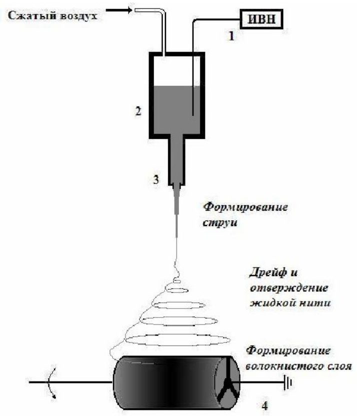


Рисунок 1. Схема установки для осуществления ЭФВ-процесса:
1 - источник высокого напряжения, 2 - ячейка с раствором полимера,
3 - капиллярное дозирующее сопло, 4 - осадительный электрод.

Исследование реологических свойств растворов полисульфона и полидифениленфталида и разработка составов растворов для получения волокон методом электроформования

На основании результатов предварительных экспериментов для разработки составов растворов использовали следующие растворители марки ХЧ: 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), циклогексанон (ЦГН), диметилформамид (ДМФА), диметилацетамид (ДМАА), хлороформ (Хф), метиленхлорид (Мх).

Дозирующим элементом в применяемом методе получения волокон, является капилляр. Уравнение сдвига растворов полимеров при вязком течении в капилляре может быть представлено в виде степенной зависимости – уравнением Оствальда – да Вилла (2):

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^{n} \quad (2)$$

где τ - напряжение сдвига, $\dot{\gamma}$ - скорость сдвига, k и n - коэффициенты

Для расчета объемного расхода, необходимо определить вязкость и показатель степени при скорости сдвига, а также гидродинамическое сопротивление и геометрические размеры капилляра:

$$Q = \left(\frac{\Delta pr}{2\eta l}\right)^{\frac{1}{n}} \frac{n}{3n+1} \pi \cdot r^{3} \quad (3)$$

где Δp - перепад давления, l - длина капилляра, r - радиус капилляра

Таким образом, от вязкости раствора зависит не только диаметр волокон, но и энергетические затраты и производительность процесса. В связи с вышеизложенным целесообразно исследовать реологические свойства растворов полисульфона и полидифениленфталида.

На вискозиметре Геплера была измерена динамическая вязкость концентрированных (от 15 до 22,5 масс. %) растворов полисульфона в дихлорэтане, циклогексаноне, диметилформамиде, диметилацетамиде, хлороформе, метиленхлориде и вязкость концентрированных (от 8 до 20 масс. %) растворов полидифениленфталида в циклогексаноне, диметилформамиде и в смесях данных растворителей.

Построены кривые зависимости вязкости от массовой концентрации для растворов полисульфона в дихлорэтане, циклогексаноне, диметилформамиде, диметилацетамиде, хлороформе, метиленхлориде. Основываясь на результатах исследования зависимости вязкости растворов полисульфона от концентрации, можно сделать вывод о технологическом качестве исследуемых растворителей, что является важной практической задачей, т. к. для создания рецептуры раствора желательно использование лучшего по технологическому качеству растворителя. С позиций технологического качества растворителей лучшим считается тот растворитель, раствор которого имеет меньшую вязкость при одинаковой концентрации. В области выше 18 масс. % лучшим растворителем для полисульфона будет метиленхлорид и в ряду исследуемых растворителей (Хф →

ДМАА → ДМФА → ДХЭ → ЦГН), технологическое качество будет падать при переходе от хлороформа к циклогексанону. При меньших концентрациях в исследуемом диапазоне N,N'-диметилацетамид является лучшим по технологическому качеству растворителем.

Для создания рецептуры растворов полисульфона в качестве растворителей были выбраны циклогексанон (для получения нановолокон) и дихлорэтан (для получения микроволокон), несмотря на то, что по технологическому качеству они уступают другим исследуемым растворам. Выбор обусловлен тем, что только при использовании указанных растворителей процесс проходил стабильно. Хлороформ и метиленхлорид не подходят ввиду невысоких температур кипения данных растворителей (61,1 ^{o}C и 40,1 ^{o}C, соответственно). Это создает определенные трудности при проведении процесса электроформования волокон, т. к. происходит засыхание раствора полимера на выходе из капилляра, что ведет к дестабилизации процесса. Диметилацетамид имеет высокое поверхностное натяжение, ввиду чего первая стадия ЭФВ-процесса проходит нестационарно. Диметилформамид гигроскопичен, поэтому при высокой влажности воздуха стадия отверждения жидкого волокна проходит нестабильно.

Построены кривые зависимости вязкости от концентрации для растворов полидифениленфталида в циклогексаноне, диметилформамиде и в смесях данных растворителей. Лучшим по технологическому качеству из исследованных растворителей и смесей растворителей для полидифениленфталида является N,N'-диметилформамид; технологическое качество уменьшается при переходе от N,N'-диметилформамида к циклогексанону.

Для создания рецептуры растворов полидифениленфталида для получения нановолокон минимального диаметра были выбраны N,N'-диметилформамид, циклогексанон и их смеси.

Температурная зависимость вязкости растворов полимеров существенно влияет на их технологические свойства, кроме того, ее изучение важно для понимания механизма процесса течения растворов полимеров. В представленной работе исследована зависимость вязкости от температуры для систем полимер-растворитель, применяемых в данной работе для получения микро- и нановолокон. На рисунке 2 приведена указанная зависимость для раствора полисульфона в 1,2-дихлорэтане и раствора полидифениленфталида в циклогексаноне.

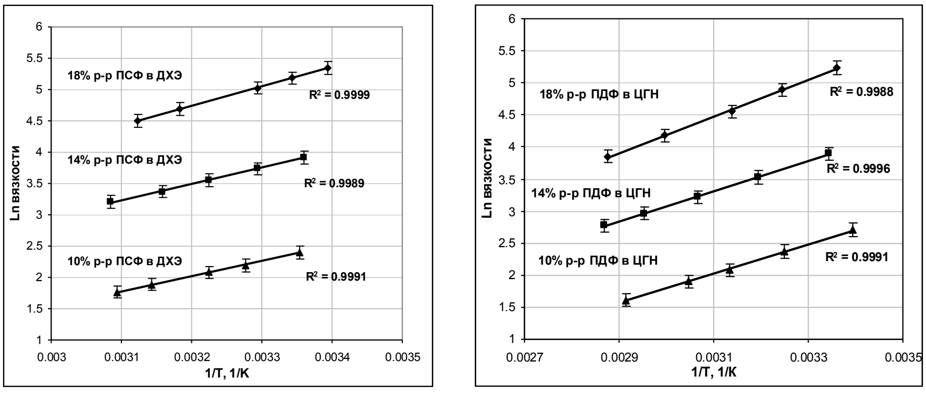


Рисунок 2. Температурная зависимость вязкости растворов полисульфона в 1,2-дихлорэтане и полидифениленфталида в циклогексаноне

Полученные данные позволяют рассчитать энергию активации вязкого течения для исследуемых систем:

$$\eta = B\exp(E/RT) \quad (4)$$

где η – динамическая вязкость, T – температура, E – энергия активации вязкого течения, B – постоянная

По результатам исследований, показано, что величина энергии активации возрастает с ухудшением качества растворителя, а также при увеличении концентрации полимера. Согласно литературным данным, определяющее влияние на энергию активации течения оказывает гибкость полимерной цепи. Величины энергии активации исследуемых систем, представленные в таблице 1, позволяет отнести полисульфон и полидифениленфталид к жесткоцепным полимерам.

Таблица 1

Эффективная энергия активации течения растворов полимеров (кДж/моль)

Концентрация, масс. %	Система полимер-растворитель				
	ПСФ–ДХЭ	ПСФ–ЦГН	ПДФ–ДМФА	ПДФ–ЦГН/ДМФА	ПДФ–ЦГН
18	26,1	29,0	18,1	17,3	23,9
14	21,5	26,2	17,7	16,0	19,6
10	20,3	21,8	14,8	13,7	19,0

Анализ литературных данных показывает, что в процессе электроформования на стадии формирования струи преобладает сдвиговый механизм деформирования. В этих условиях полимерный раствор может проявлять аномалию вязкости, которая влияет на диаметр волокон, поэтому целесообразно определить зависимость вязкости от скорости сдвига для исследуемых в работе растворов.

Исследование зависимости вязкости растворов полисульфона в 1,2-дихлорэтане и циклогексаноне от скорости сдвига показывают, что в диапазоне градиентов скорости до 500 $с^{-1}$ указанные системы не проявляют аномалию вязкости. Исследуемые в работе растворы полидифениленфталида при небольшой скорости сдвига проявляют дилатантные свойства. При увеличении скорости сдвига выше некоторого значения растворы полидифениленфталида начинают проявлять псевдопластичные свойства. При понижении концентрации раствора аномалия вязкости проявляется в меньшей степени.

На рис. 3 приведена зависимость вязкости от скорости сдвига для растворов полидифениленфталида в циклогексаноне.

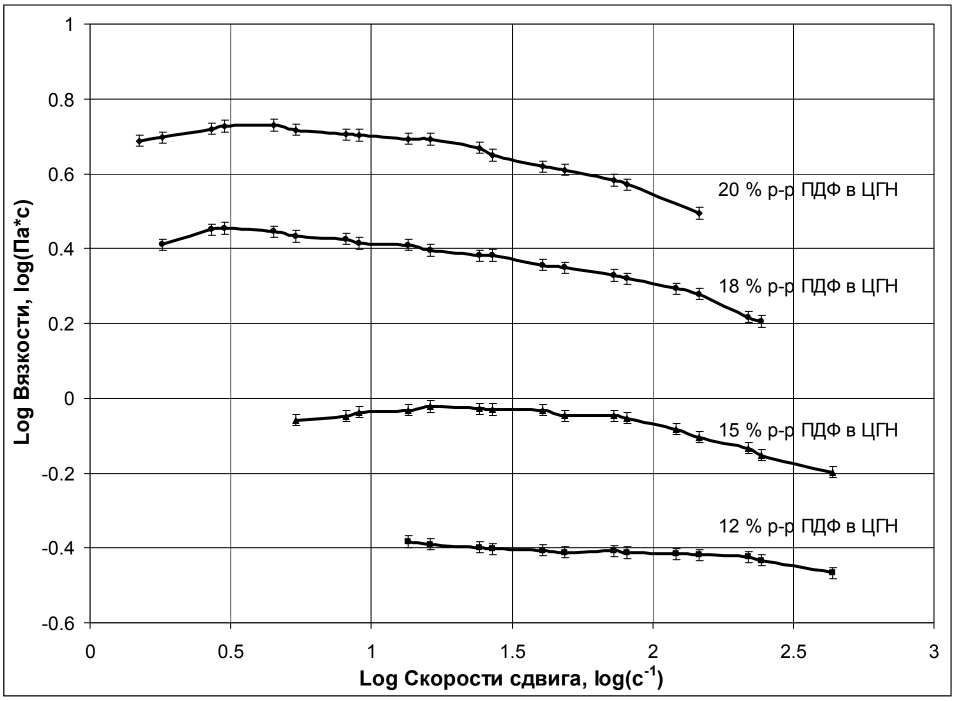


Рисунок 3. Зависимость вязкости растворов полидифениленфталида в циклогексаноне от скорости сдвига при различных массовых концентрациях полимера

В диапазоне градиентов скорости до 500 $с^{-1}$ растворы полисульфона и полидифениленфталида, пригодные для получения нановолокон, практически не проявляют или проявляют незначительную аномалию вязкости. Таким образом, для указанных систем полимер-растворитель характерна зависимость диаметра волокон от вязкости типичная для ньютоновских жидкостей.

Исследование динамических характеристик струй растворов полисульфона и полидифениленфталида в электростатическом поле

Исследование зависимости диаметра волокон от свойств системы полимер-растворитель и параметров ЭФВ-процесса целесообразно начать с определения вклада вытяжки струи на основных стадиях процесса в величину диаметра сухого волокна. Для визуализации процесса электроформования и фотографирования струй полимерных растворов в электростатическом поле в рамках представленной работы была собрана экспериментальная установка, состоящая из ячейки, через которую проходит раствор и к которой подводится высокое напряжение; осадительного электрода, выполненного в виде заземленной пластины; перистальтического насоса для регулирования расхода полимерного раствора; зеркальной фотокамеры с макрообъективом и непрерывного источника света.

Исследование динамических характеристик струи проводилось в диапазоне объемных расходов растворов 0,080 – 0,300 $см^3$/мин и в диапазоне вязкостей 0,5 – 10,0 Пз. При исследовании влияния напряженности электростатического поля на динамические характеристики струи минимальное значение напряженности

определялось началом непрерывного стационарного формирования струи из конуса Тейлора, максимальное – началом нестационарного изгиба и пульсации струи на стадии её формирования. Диапазон исследуемых в работе напряжений составлял 5,0 – 30,0 кВ. Расстояние от капилляра до заземленной пластины составляло 18 см. Геометрия электростатического поля была вида «игла – плоскость».

В ходе эксперимента последовательно изменяли один из исследуемых параметров, при этом поддерживая остальные исследуемые параметры постоянными. Измерения диаметра струи проводилось по фотографиям (рис. 4) с помощью программы Webbers ScopePhoto от выхода струи из капилляра до расстояния, на котором изменение диаметра струи становилось меньше разрешающий способности фотоаппарата (7 мкм).

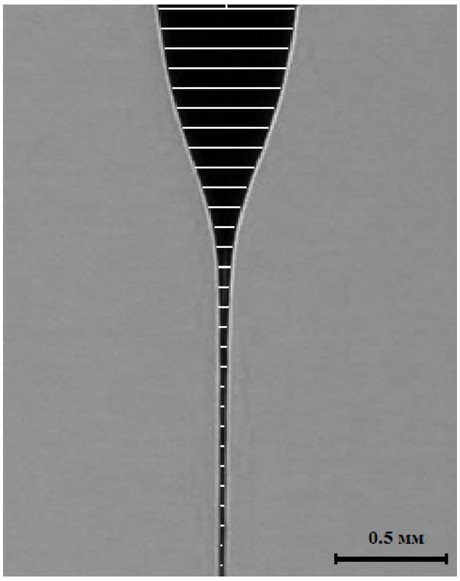


Рисунок 4. Фотография струи раствора полисульфона в циклогексаноне на выходе из капилляра с расчетными метками по продольной координате.

Для исследуемых систем измерены диаметры струи с шагом по продольной координате 70 мкм. Результаты измерений диаметров струи и их сравнение с диаметрами, получаемых в ЭФВ-процессе волокон, показывают, что максимальная вытяжка струй растворов полисульфона и полидифениленфталида в электростатическом поле происходит на стадии формирования струи (на расстояние не превышающем 5 мм от конца капилляра для большинства исследуемых в работе систем). Дальнейшее уменьшение диаметра струи происходит преимущественно вследствие испарения растворителя. Кратность вытяжки струй растворов полисульфона и полидифениленфталида в высококипящих растворителях составляет 40–50 на стадии формирования струи и 4-6 на стадии её дрейфа. Таким образом, определяющий вклад в величину диаметра волокон вносит вытяжка струи на стадии её формирования.

По результатам измерений диаметров струи вычислены приведенный радиус, скорость, приведенная скорость, градиент скорости и ускорение струи.

$$r_n = \frac{r}{r_0} \ (5); \quad v = \frac{Q}{\pi r^2} \ (6); \quad v_n = \frac{v}{v_0} \ (7); \quad grad(v) = \frac{dv}{dx} \ (8); \quad a = v \cdot \frac{dv}{dx} \ (9)$$

где $r_п$, r, r_0 - приведенный радиус, радиус в данной точке и радиус струи на выходе из капилляра, соответственно; Q - объемный расход раствора; $v_п$, v, v_0 - усредненная по сечению приведенная скорость, усредненная по сечению скорость в данной точке и усредненная по сечению приведенная скорость струи на выходе из капилляра, соответственно; x - продольная координата, a - ускорение струи в данной точке по продольной координате.

При увеличении напряженности электростатического поля происходит выраженное визуальное уменьшение конуса Тейлора по продольной координате. На рис. 5 представлена зависимость радиуса и скорости струи по продольной координате для раствора полидифениленфталида в смеси циклогексанона и N,N`-диметилформамида (50/50 масс. %) в зависимости от напряженности электростатического поля при постоянных вязкости (0,75 Пз), объемном расходе (0,22 см^3/мин) и электропроводности раствора (3,3·10^{-3} См/м).

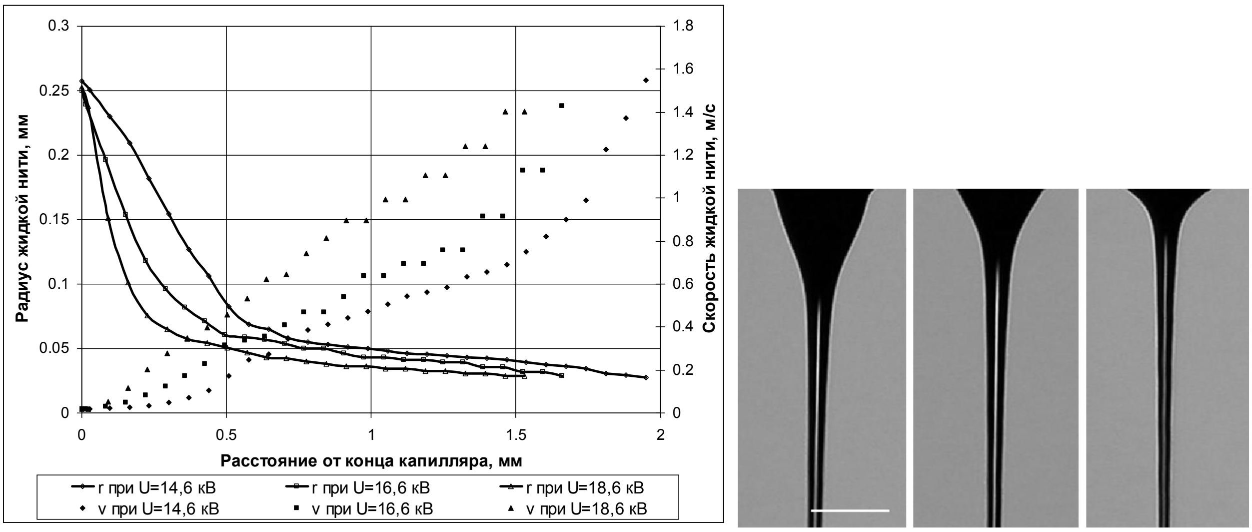


Рисунок 5. Изменение профиля струи раствора полидифениленфталида в смеси растворителей (линейка 0,5 мм) и зависимость изменения радиуса и скорости струи по продольной координате от напряженности электростатического поля

Из графика видно, что с увеличением напряженности поля радиус струи начинает резче уменьшаться, а скорость резче возрастать по продольной координате. На определенном расстоянии от капилляра значения радиуса струи практически выравниваются для одинаковых систем, помещенных в поле с различными напряженностями, что доказывает незначительное влияние напряженности электростатического поля на диаметр волокон, получаемых в ЭФВ-процессе. Установлено, что при увеличении напряженности поля градиент скорости и ускорение струи достигает максимума на меньшем расстоянии от конца капилляра по продольной координате.

На рис. 6 представлена зависимость радиуса и скорости струи по продольной координате от вязкости для раствора полисульфона в циклогексаноне при постоянном объемном расходе раствора (0,166 см^3/мин), электропроводности раствора (1,2·10^{-4} См/м) и напряженности электростатического поля (6,1·10^4 В/м).

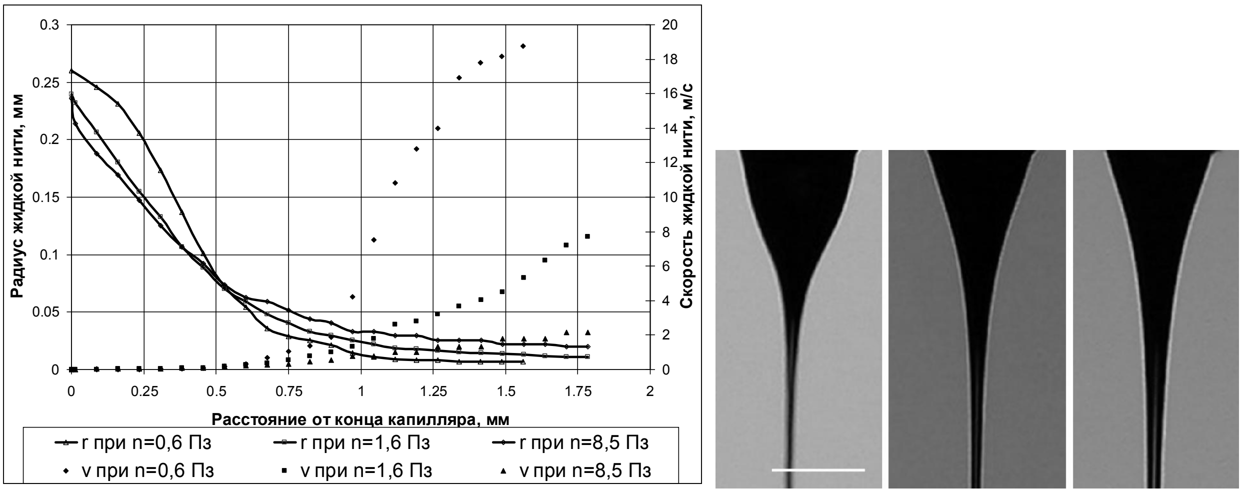


Рисунок 6. Изменение профиля струи раствора полисульфона в циклогексаноне (линейка 0,5 мм) и зависимость изменения радиуса и скорости струи по продольной координате от вязкости раствора

Установлено, что для более вязких растворов уменьшение радиуса начинается быстрее, чем для менее вязких, но для последних характерно уменьшение радиуса до меньшей величины. Этот результат согласуется с ролью вязкости в цепочке передачи энергии от поверхностных электрических натяжений через силы внутреннего трения к кинетической энергии струи.

На рис. 7 представлена зависимость изменения радиуса и скорости струи по продольной координате от объемного расхода для раствора полидифениленфталида в циклогексаноне при постоянной вязкости раствора (9,9 Пз), электропроводности раствора ($2{,}0 \cdot 10^{-3}$ См/м) и напряженности электростатического поля ($4{,}2 \cdot 10^{4}$ В/м).

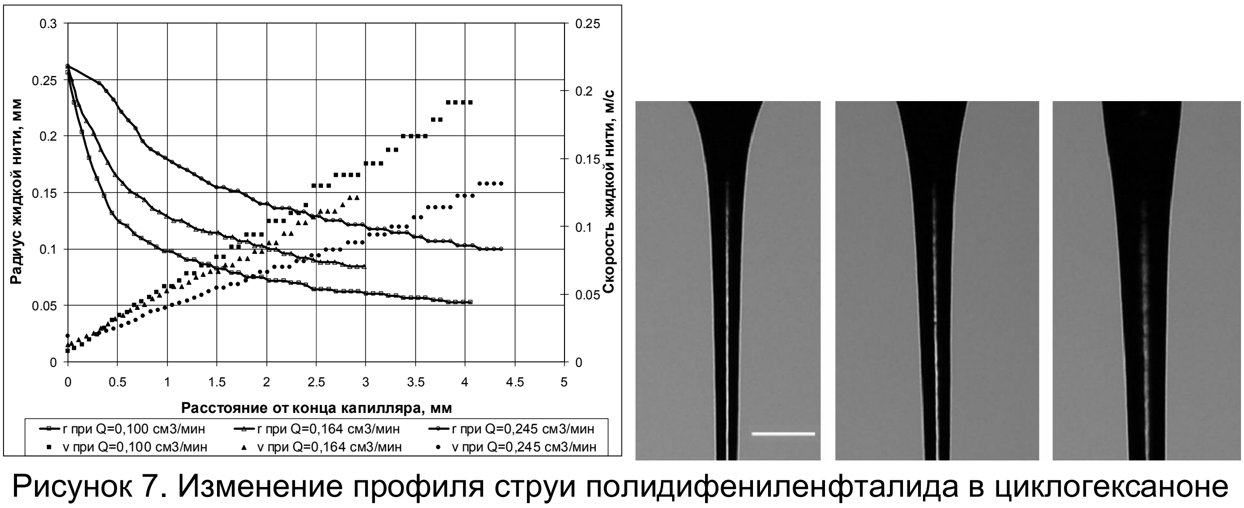


Рисунок 7. Изменение профиля струи полидифениленфталида в циклогексаноне (линейка 0,5 мм) и зависимость изменения радиуса и скорости струи по продольной координате от объемного расхода.

Установлено, что с увеличением расхода радиус медленнее уменьшается по продольной координате. При меньших значениях расходов, радиус струи достигает меньшей величины, что объясняет уменьшение диаметра волокон при понижении расхода. Если изменение расхода не сопровождается заметным изменением формы

конуса Тейлора, то скорость меняется незначительно. При уменьшении объемного расхода максимум градиента скорости и ускорения смещается ближе к капилляру по продольной координате. Установлено, что для получения волокон минимального диаметра из растворов полисульфона и полидифениленфталида градиент скорости должен достигать максимума на расстоянии не превышающим 1 мм от выхода струи из капилляра и составлять не менее 10^4 $с^{-1}$.

Исследование влияния основных параметров процесса электроформования на диаметр волокон

Исследование зависимости диаметра волокон от параметров процесса электроформования и свойств системы полимер-растворитель осуществлялось на лабораторной установке (рис. 1), которая является уменьшенной моделью пилотной установки.

При исследовании зависимости диаметра волокна от вязкости и от объемного расхода раствора в эксперименте электропроводность раствора и напряженность электростатического поля поддерживались постоянными. Напряженность поля регулировалась изменением расстояния между осадительным электродом и капилляром и изменением подаваемого на капилляр напряжения. В качестве добавки, регулирующей электропроводность, использовался тетра-н-бутиламмониййодид $[CH_3(CH_2)]_4NJ$.

В исследовании получения материалов из микроволокон полисульфона в качестве растворителя использовался 1,2-дихлорэтан, для получения материала из нановолокон – циклогексанон.

В исследовании получения материалов из нановолокон полидифениленфталида использовались следующие системы полимер – растворитель: полидифениленфталид в циклогексаноне; полидифениленфталид в N,N’-диметилформамиде; полидифениленфталид в смеси циклогексанона и N,N’-диметилформамида в массовом соотношении 20/80, 50/50, 80/20.

В таблице 2 представлены диапазоны вязкостей, диапазоны объемных расходов раствора и электропроводности при которых исследовали получение микро- и нановолокон полисульфона и нановолокон полидифениленфталида в указанных растворителях или смесях растворителей. Для указанных в таблице растворов проведено исследование зависимости диаметра волокон от свойств системы полимер-растворитель и параметров ЭФВ-процесса. Напряженность электростатического поля для всех исследуемых систем $2{,}0 \cdot 10^5$ В/м.

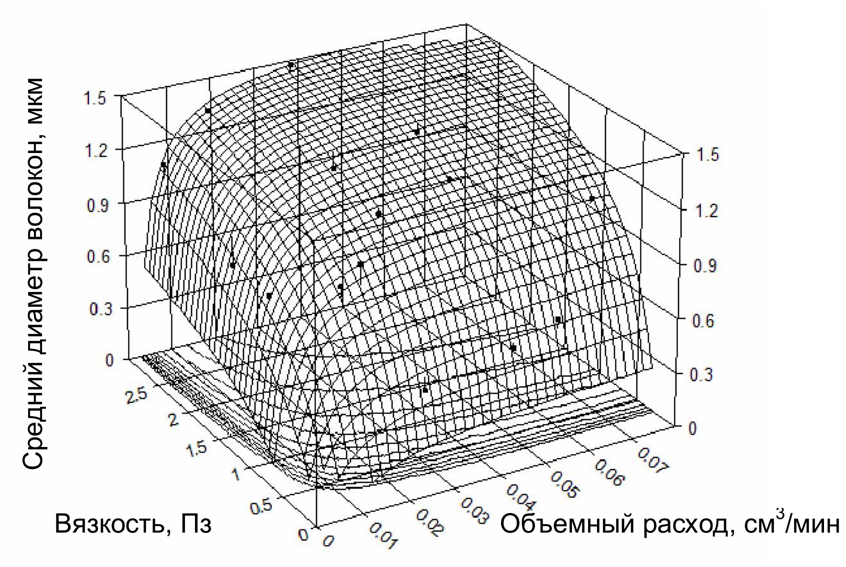
Таблица 2

Свойства систем полимер-растворитель и параметры ЭФВ-процесса.

Растворитель или смесь растворителей	Диапазон вязкостей, Пз	Диапазон объемных расходов, $см^3$/мин	Электропроводность, См/м
Полисульфон			
ДХЭ	3,0 - 10,3	0,05 - 0,25	$8{,}8 \cdot 10^{-4}$
ЦГН	3,5 - 21,5	0,025 - 0,120	$2{,}0 \cdot 10^{-3}$

Полидифениленфталид			
ЦГН	0,5 - 3,0	0,010 - 0,075	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
ДМФА	0,3 - 1,4	0,005 - 0,120	$3{,}2 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (80/20 масс. %)	1,2 - 2,2	0,010 - 0,050	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %)	0,3 - 1,4	0,010 - 0,090	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$
ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %)	1,0 - 2,0	0,010 - 0,050	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$

Для исследуемых систем полимер-растворитель с помощью программы Table Curve 3D v4.0 были построены поверхности, описывающие влияние вязкости раствора и его объемного расхода на диаметр получаемых волокон при постоянной электропроводности раствора и напряженности поля. Построенные поверхности позволяют проводить оптимизацию динамической вязкости и объемного расхода раствора для получения волокон требуемого диаметра. Пример поверхности для системы ПДФ - ЦГН представлен на рис. 8 (указаны критерии качества модели).



R^2	R^2_c	S	F
0,9808865072	0,9756737364	0,0399252154	307,91436663

Рисунок 8. Зависимость диаметра волокон от вязкости раствора и объемного расхода для системы полидифениленфталид–циклогексанон

Для всех исследованных растворов с ростом вязкости и объемного расхода диаметр волокон возрастал, что согласуется с теорией и практикой ЭФВ-процесса. Важно отметить, что при уменьшении вязкости раствора ниже определенного значения (различного для разных систем) однородность волокон нарушалась. В таблице 3 приведены минимальные диаметры бездефектных волокон, полученных из указанных систем полимер–растворитель и «пороговое» значение вязкости, ниже которой нарушается однородность волокон.

Таблица 3
Минимальный диаметр волокон полидифениленфталида.

Система полимер–растворитель	Минимальный диаметр волокон, нм	«Пороговая» вязкость, Пз
ПДФ–ЦГН	400	0,5
ПДФ–ДМФА	300	0,3
ПДФ–ЦГН/ДМФА (80/20 масс. %)	400	0,5
ПДФ–ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %)	300	0,5
ПДФ–ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %)	300	0,5

Системы ПДФ в ДМФА, ПДФ в ЦГН/ДМФА (20/80 масс. %) и ПДФ в ЦГН/ДМФА (50/50 масс. %) позволяли получить нановолокна диаметром до 300 нм. Но процесс электроформования для вышеуказанных систем при влажности более 60% проходил нестабильно. Ввиду того, что уменьшение диаметра волокон при использовании N,N'-диметилформамида в качестве компонента раствора сопряжено с нестабильностью ЭФВ-процесса, для получения нановолокон был выбран раствор полидифениленфталида в циклогексаноне.

Для растворов полисульфона в дихлорэтане и в циклогексаноне и полидифениленфталида в циклогексаноне и в смеси циклогексанона и N,N'-диметилформамида (50/50 масс. %) исследовали влияние электропроводности раствора и напряженности электростатического поля на диаметр волокон. Показано, что при повышении электропроводности раствора и напряженности электростатического поля происходит уменьшение диаметра волокон, при этом влияние указанных параметров на диаметр волокон ослабевает при уменьшении вязкости и объемного расхода раствора. Применительно к составам растворов для получения нановолокон полисульфона и полидифениленфталида повышение электропроводности раствора и напряженности электростатического поля приводит к уменьшению диаметра волокон не более чем на 20%. Электропроводность раствора и напряженность электростатического поля являются параметрами, обеспечивающими устойчивое протекание процесса электроформования. Установлено, что для стабильного прохождения процесса получения нановолокон полисульфона и полидифениленфталида электропроводность растворов должна составлять $1{,}0\text{-}5{,}0\cdot10^{-3}$ См/м при напряженности поля $0{,}5\text{-}2{,}0\cdot10^{5}$ В/м.

На основании вышеизложенного были получены волокнистые материалы из полисульфона с диаметром волокон 0,4; 1,5; 4 и 7 мкм и полидифениленфталида с диаметром волокон 500 нм.

Исследование физико-механических и фильтрующих свойства волокнистых материалов из полисульфона и полидифениленфталида

Полученные фильтрующие волокнистые материалы состоят из просохших волокон и связаны в местах соприкосновения только адгезионными и

электростатическими силами. Одним из основных требований, предъявляемых к материалам ФП – сопротивление одноосному растяжению, которое они испытывают в процессе сборки и эксплуатации, поэтому целесообразно измерить разрывную длину и относительное удлинение при максимальной нагрузке.

По данным физико-механических испытаний построены кривые одноосного растяжения для волокнистых материалов, состоящих из волокон различного диаметра, подвергшихся соответствующей тепловой обработки. В таблице 4 приведены исследуемые параметры для материалов из полисульфона с диаметром волокон 400 нм; 1,5 мкм; 4 мкм; 7 мкм, не подвергшихся температурному воздействию, выдержанных в течение 100 часов при температуре 140 ^{o}C и 150 ^{o}C и для материала из полидифениленфталида с диаметром волокон 500 нм, не подвергшихся температурному воздействию и выдержанных в течение 100 часов при температуре 150 ^{o}C.

Таблица 4

Физико-механические характеристики волокнистых материалов

Диаметр волокон	Температурное воздействие	Разрывная длина, м	$\varepsilon_{ср}$ при максимальном напряжении, %
Полисульфон			
7 мкм	–	400	160
	140 ^{o}C в течение 100 часов	800	50
	150 ^{o}C в течение 100 часов	950	50
4 мкм	–	450	110
	140 ^{o}C в течение 100 часов	950	50
	150 ^{o}C в течение 100 часов	950	50
1,5 мкм	–	500	55
	140 ^{o}C в течение 100 часов	700	40
	150 ^{o}C в течение 100 часов	800	35
400 нм	–	550	30
	140 ^{o}C в течение 100 часов	650	15
	150 ^{o}C в течение 100 часов	800	15
Полидифениленфталид			
500 нм	**–**	200	5
	150 ^{o}C в течение 100 часов	200	5

Из таблицы видно, что разрывная длина волокнистых материалов из полисульфона увеличивается, а относительное удлинение при максимальной нагрузке уменьшается при длительном воздействии на материал повышенной температуры. Для материалов, состоящих из волокон диаметром 4 и 7 мкм, после достижения максимального напряжения характерно его постепенное уменьшение. Для материалов из волокон диаметром 1,5; 4 и 7 мкм, выдержанных длительное

время при повышенной температуре, а также из волокон диаметром 400 нм, независимо от воздействия температуры, характерен разрыв при максимальном напряжении. Это связано с некоторым «сплавлением» волокон в местах контакта. Для волокнистого материала из полидифениленфталида (диаметр волокон 500 нм) разрывная длина и относительное удлинение при максимальной нагрузке не изменяются при длительном воздействии температуры 150 °С.

Фильтрующие свойства являются основным критерием при выборе волокнистых материалов в качестве высокоэффективного улавливающего и защитного средства в сфере высокоэффективной очистки газов от аэрозолей. Эти свойства принято характеризовать стандартным гидродинамическим сопротивлением (сопротивление, измеренное при скорости фильтрации 1 см/с), коэффициентом проскока и коэффициентом фильтрующего действия (КФД).

$$[\alpha] = -\frac{\lg([K])}{[\Delta p]} \qquad (10)$$

где [Δр] - стандартное гидродинамическое сопротивление, К - коэффициент проскока при 1 см/с, [α] - коэффициент фильтрующего действия.

Поскольку в реальных условиях эксплуатации волокнистые материалы со временем теряют электростатический заряд, целесообразно измерить фильтрующие свойства полностью разряженных материалов. В таблице 5 представлены исследуемые показатели для волокнистых материалов из полисульфона и полидифениленфталида с различным диаметром волокон.

Таблица 5

Фильтрующие характеристики волокнистых материалов

Диаметр волокон		**Масса ед. площади, г/м²**	**ΔР, мм. вод. ст.**	**Коэф. проскока по частицам наиболее проникающего диаметра, %**	**КФД по частицам наиболее проникающего диаметра, отн. ед.**
Полисульфон					
400 нм	без тепловой обраб.	**1,6**	**1,3**	**2,2**	**1,3**
	140 °С в течение 100 ч		**1,6**	**6,5**	**0,8**
	150 °С в течение 100 ч		**1,7**	**6,5**	**0,7**
	разряжен		**1,3**	**6,5**	**0,9**
1,5 мкм	без тепловой обраб.	**28,4**	**2,6**	**0,12**	**1,1**
	140 °С в течение 100 ч		**2,7**	**1,1**	**0,7**
	150 °С в течение 100 ч		**2,7**	**1,1**	**0,7**
	разряжен		**2,6**	**1,1**	**0,7**

4 мкм	без тепловой обраб.	**30,1**	**2,2**	**2,5**	**0,7**
	140 °C в течение 100 ч		**2,3**	**9,5**	**0,5**
	150 °C в течение 100 ч		**2,3**	**9,5**	**0,5**
	разряжен		**2,2**	**9,5**	**0,5**
7 мкм	без тепловой обраб.	**31,2**	**1,2**	**1,4**	**1,6**
	140 °C в течение 100 ч		**1,2**	**31,7**	**0,4**
	150 °C в течение 100 ч		**1,2**	**31,7**	**0,4**
	разряжен		**1,2**	**31,7**	**0,4**
Полидифениленфталид					
500 нм	без тепловой обраб.	**1,8**	**1,3**	**3,9**	**1,1**
	150 °C в течение 100 ч		**1,3**	**7,6**	**0,9**
	разряжен		**1,3**	**7,6**	**0,9**

Из таблицы 5 видно, что при длительном воздействии повышенной температуры коэффициент фильтрующего действия материалов из волокон полисульфона диаметром 400 нм уменьшается по сравнению с разряженным материалом ввиду повышения гидродинамического сопротивления. На рис. 9 представлены волокна полисульфона диаметром 400 нм до и после температурного воздействия. Волокна изменили форму, вследствие чего произошла усадка материала, что и привело к росту гидродинамического сопротивления.

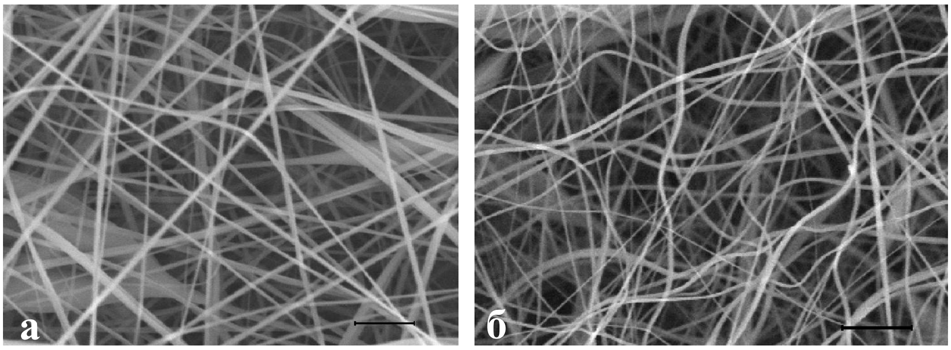


Рисунок 9. Электронная микрофотография (сканирующий режим) нановолокон полисульфона до (а) и после (б) температурного воздействия (линейка 5 мкм).

КФД материалов из волокон полисульфона диаметром 1,5; 4 и 7 мкм и материала из волокон полидифениленфталида диаметром 500 нм после длительного воздействия повышенной температуры не изменяется по сравнению с КФД разряженного материала.

Разработка, создание и свойства композиционного фильтрующего материала на основе нановолокон полидифениленфталида и микроволокон полисульфона

Ввиду ухудшения фильтрующих характеристик материала из нановолокон полисульфона при длительном действии высокой температуры, целесообразно применение нановолокон полидифениленфталида. Однако, эксплуатация материала исключительно из таких волокон невозможна ввиду неоптимального соотношения физико-механических характеристик и гидродинамического сопротивления. Поэтому, в данном случае целесообразно разработать материал, состоящий из смеси микро- и нановолокон, который удовлетворяет требованиям не только увеличения физико-механических показателей, но и сохранения на максимально возможном уровне фильтрующих характеристик. Согласно результатам работ Дружинина Э.А., отношение диаметра микроволокон к диаметру нановолокон в композиции следует выбирать в диапазоне 3–7. Таким образом, для создания композиционного фильтрующего материала следует использовать смесь микроволокон полисульфона диаметром 1,5 мкм и нановолокон полидифениленфталида диаметром 500 нм. В данной композиции микроволокна полисульфона обеспечивают механическую прочность, а нановолокна полидифениленфталида – высокую эффективность фильтрации.

Получение опытной партии композиционного волокнистого фильтрующего материала осуществляли на пилотной установке (рис. 10), которая является элементом заводского конвейера и позволяет без существенных изменений применять разработанный процесс в заводских условиях.

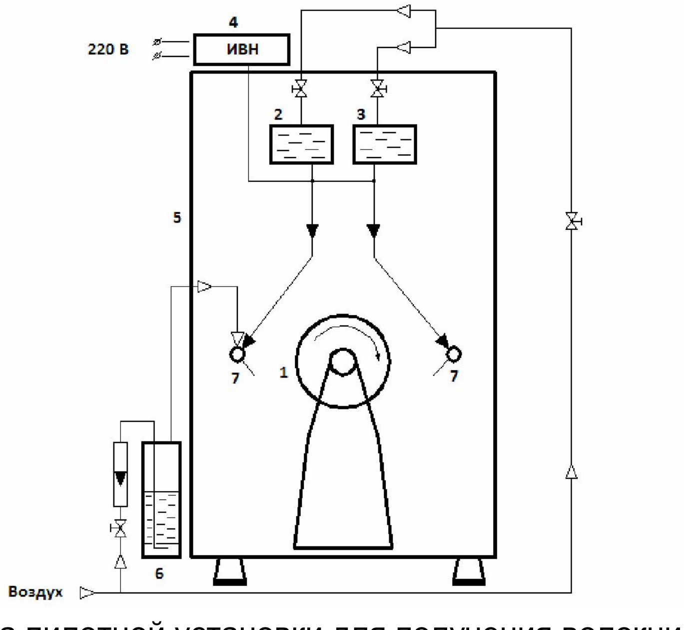


Рисунок 10. Схема пилотной установки для получения волокнистого материала способом электроформования: 1 - осадительный электрод; 2, 3 - емкости с раствором для получения микроволокон и нановолокон, соответственно; 4 - источник высоковольтного напряжения; 5 - короб; 6 - барботер с обдувочной жидкостью; 7 - дозирующие элементы

В результате отработки процесса на пилотной установке разработан технологический режим получения композиционного волокнистого фильтрующего материала на основе микроволокон полисульфона и нановолокон полидифениленфталида. На одну гребенку из соответствующей емкости подается раствор для получения микроволокон, на другую – для получения нановолокон. Гребенки снабжены 28 капиллярами, шаг между которыми составляет 30 мм. Технологические параметры процесса для получения микроволокон: раствор полисульфона в 1,2-дихлорэтане, массовая концентрация 12,5 %, вязкость 3,4 Пз, электропроводность $8{,}0 \cdot 10^{-4}$ См/м, объемный расход на один капилляр 0,079 $см^3$/мин. Технологические параметры процесса для получения нановолокон: раствор полидифениленфталида в циклогексаноне, массовая концентрация 10 %, вязкость 0,75 Пз, электропроводность $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ См/м, объемный расход на один капилляр 0,018 $см^3$/мин. На гребенки подают напряжение 100 кВ. Время получения композиционного волокнистого нетканого материала составляет 70 мин. Руководствуясь этими параметрами, на пилотной установке была выпущена опытная партия композиционного волокнистого фильтрующего материала в количестве 100 кв. м. На рис. 11 представлена структура полученного материала, регистрируемая сканирующим электронным микроскопом.

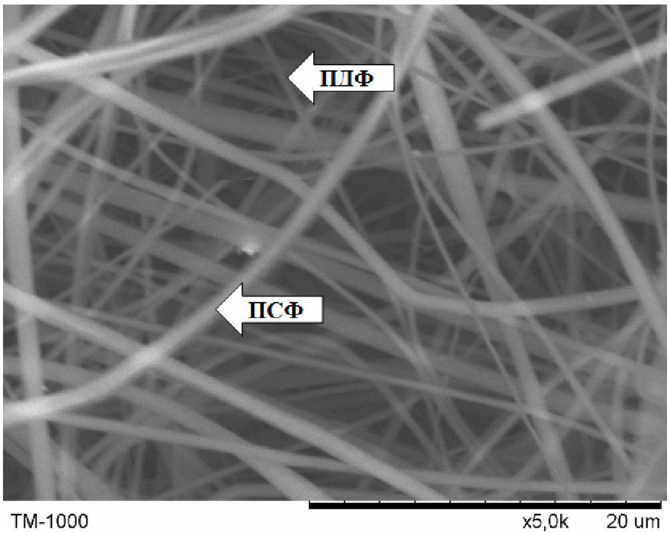


Рисунок 11. Электронная микрофотография (сканирующий режим) материала из смеси нановолокон полидифениленфталида и микроволокон полисульфона

Проведены исследования физико-механических и фильтрующих свойств разработанного композиционного волокнистого фильтрующего материала, результаты которых представлены в таблице 6.

Таблица 6
Физико-механические и фильтрующие свойства материала из смеси волокон полисульфона и полидифениленфталида

Показатель	Физико-механические свойства		
	Без тепловой обработки		Испытание при 150 °С
Разрывная длина, м	1100		2100
$\varepsilon_{ср}$ при максимальном напряжении, %	55		65
	Фильтрующие свойства		
	Без тепловой обработки	150 °С в течение 100 часов	Разряженный материал
ΔР, мм. вод. ст.	6,0	6,1	6,0
Эффективность фильтрации по частицам наиболее проникающего диаметра, %	99,998	99,95	99,95

ВЫВОДЫ

1. На основании результатов исследования реологических свойств растворов полисульфона и полидифениленфталида и отработки процесса электроформования установлены диапазоны вязкости и концентрации растворов, в пределах которых могут быть получены бездефектные нановолокна.

2. Показано, что фактором, определяющим диаметр волокон полисульфона и полидифениленфталида в процессе электроформования является вытяжка струи на стадии ее формирования, причем для получения нановолокон необходимо поддерживать режим, обеспечивающий значение градиента скорости не менее 10^4 $с^{-1}$ на расстоянии не менее 1 мм от конца капилляра по продольной координате.

3. На основании экспериментальных данных по зависимости диаметра волокон от основных параметров процесса электроформования проведена его оптимизация и установлен диапазон параметров процесса, обеспечивающий получение полисульфоновых и полидифениленфталидных нановолокон.

4. Разработана технология получения нановолокнистых материалов методом электроформования из растворов полисульфона и полидифениленфталида.

5. На основании исследования фильтрующих свойств материалов из полисульфоновых и полидифениленфталидных нановолокон показано, что только на основе полидифениленфталида могут быть получены волокнистые фильтрующие материалы с диаметром волокон 500 нм и менее, пригодные для длительной эксплуатации при температуре 150 °С.

6. Предложена структура двухкомпонентного волокнистого материала на основе микроволокон полисульфона и нановолокон полидифениленфталида.

Разработана технология получения композиционного волокнистого фильтрующего материала, сочетающего требуемые физико-механические свойства, эффективность фильтрации по частицам наиболее проникающего диаметра не ниже 99,95% и возможность эксплуатации при температурах до 150 ^{o}C.

Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории аэрозолей и лаборатории электроформования волокнистых материалов НИФХИ им. Л. Я. Карпова за оказанную поддержку и сотрудничество.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Исследование волокнистого материала на основе полисульфона, полученного способом электроформования / А. И. Гуляев, Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка, В. Г. Мамагулашвили // Шестые Петряновские чтения: сборник трудов международной конференции. – М., 19 - 21 июня 2007. – М., 2009 – С. 176–189

2. Исследование электроформованного волокнистого материала из полисульфона / А. И. Гуляев, Ю. Н. Филатов, А. К. Будыка // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3 – С. 23–30

3. Исследование волокнистого материала на основе полидифениленфталида, полученного способом электроформования / А. И. Гуляев, Ю. Н. Филатов, М. С. Якушкин // Сборник докладов III международной научно-технической конференции «Полимеры-2008». – Ярославль, 20 -22 мая 2008. – Ярославль, 2008 – С. 270–271

4. Исследование электроформования ультратонких волокон из полидифениленфталида / А. И. Гуляев, Ю. Н. Филатов, Т. Х. Тенчурин // Вестник МИТХТ. – 2009. – Т. 4, № 5 – С. 80–84

5. Заявка на патент. 2009140688 РФ, МПК^{7} B01D 39/16, B01D 53/02 Фильтрующий материал для тонкой очистки газов и способ его получения / Филатов Ю. Н., Якушкин М. С., Гуляев А. И.